

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**Publication number:** WO2005054403**Publication date:** 2005-06-16**Inventor:** VESTWEBER HORST (DE); GERHARD ANJA (DE);
STOESSEL PHILIPP (DE)**Applicant:** COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE);
VESTWEBER HORST (DE); GERHARD ANJA (DE);
STOESSEL PHILIPP (DE)**Classification:****- International:** C07F15/00; C08G61/12; C09K11/06; H01L51/30;
H05B33/14; C07F15/00; C08G61/00; C09K11/06;
H01L51/05; H05B33/14; (IPC1-7): C09K11/06;
C07F15/00; H01L51/30; H05B33/14**- european:** C09K11/06; C08G61/12D1F; H01L51/00M6D**Application number:** WO2004EP13312 20041124**Priority number(s):** DE20031057315 20031205**Also published as:** DE10357315 (A1)**Cited documents:** EP1353388
 US2002125818
 US2002015859
 JP10231479
 XP004189329
more >>**Report a data error here****Abstract of WO2005054403**

The invention relates to the improvement of phosphorescent organic electroluminescent devices, by the use of materials of formulas (1) to (4), as indicated in diagram 1, in the hole blocking layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/054403 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 11/06,
H01L 51/30, H05B 33/14, C07F 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013312

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2004 (24.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 57 315.1 5. Dezember 2003 (05.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; Industriepark Höchst, F 821, 65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VESTWEBER, Horst
[DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34830 Gilserberg-Winter-
scheid (DE). GERHARD, Anja [DE/DE]; Humboldt-
strasse 29, 97209 Veitshöchheim (DE). STÖSSEL,
Philipp [DE/DE]; Hortensienring 17, 65929 Frankfurt
(DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, F
821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) Bezeichnung: ORGANISCHES ELEKTROLUMINESZENZELEMENT

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of phosphorescent organic electroluminescent devices, by the use of mate-
rials of formulas (1) to (4), as indicated in diagram 1, in the hole blocking layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumines-
zenzvorrichtungen, indem in der Lochblockierschicht Materialien gemäß Formel (1) bis (4) gemäß Schema 1 verwendet werden.

WO 2005/054403 A1

Beschreibung

Organisches Elektrolumineszenzelement

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Designprinzip für organische Elektrolumineszenzelemente und dessen Verwendung in darauf basierenden Displays.

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. So finden schon seit etlichen Jahren lichtensitive organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. im Taschenrechner, Mobiltelefone, etc.),
2. großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate, etc.),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder, etc.),
5. vollfarbige, großflächige hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher, etc.).

Für einfachere OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer, die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen

eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Hier ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Materialien, wie beispielsweise sogenannte Matrix- oder auch Lochblockiermaterialien. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber thermischer Belastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung verbunden mit einer hohen Leistungseffizienz, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL):
üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (Emission Layer = EML): üblicherweise aus mit Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{PPy})_3$) oder Tris(2-benzothiienylpyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{BTP})_3$), dotierten Matrixmaterialien, wie z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP). Die Emissions-Schicht kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen.
6. Eine Lochblockierschicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenylphenolato)-aluminium(III) (BAIq).

7. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolinat (AlQ_3).
8. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL) (auch Isolatorschicht (ISL) genannt): dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF , Li_2O , BaF_2 , MgO , NaF .
9. Eine Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, z. B. Ca , Ba , Cs , Mg , Al , In , Mg/Ag .

Diese Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das Gleiche gilt auch für sogenannte invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei diesen invertierten OLEDs besteht die Anode z. B. aus Al/Ni/NiOx oder Al/Pt/PtOx oder anderen Metall/Metalloxid-Kombinationen, die ein höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) mit einer Energie von größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 9 und 10 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm; besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode kann noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht werden, z. B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) usw.

Je nach Deviceaufbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muß nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
2. Diese relativ kurze Lebensdauer ergibt noch ein Folgeproblem: Gerade für Vollfarb-Anwendungen ("full-color-displays"), d. h. Displays, welche keine Segmentierungen aufweisen, sondern über die ganze Fläche alle Farben darstellen können, ist es besonders ungünstig, wenn hier die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, daß es schon vor Ende der o. g. Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50 % der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschiebung des Weißpunkts kommt, d. h. die Farbtreue der Darstellung im Display sehr schlecht wird. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayhersteller die Lebensdauer als 70 % oder 90 %-Lebensdauer (d. h. Abfall der Anfangshelligkeit auf

70 % bzw. auf 90 % des Anfangswertes). Dies führt aber dazu, daß die Lebensdauer noch kürzer wird.

3. Die Effizienzen, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind – gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications") – immer noch Verbesserungen erwünscht.
4. Die Farbkoordinaten von OLEDs sind nicht gut genug. Besonders die Kombination von guten Farbkoordinaten mit hoher Effizienz muß noch verbessert werden.
5. Die Alterungsprozesse gehen generell mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenzvorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwendiger und teurer.
6. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muß daher weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen von großer Bedeutung.
7. Der benötigte Betriebsstrom ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen besonders wichtig.
8. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl der organischen Schichten komplex und aufwendig.

Die oben genannten Probleme machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig. Hierbei haben insbesondere Verbesserungen im Bereich der Matrix- und Lochblockiermaterialien große Bedeutung.

Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockierschicht (HBL) folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer verwendet. Diese Devicestrukturen werden zumeist nach dem Kriterium der maximalen Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als Lochblockiermaterial (HBM) zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden (D. F. O'Brien *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 442), allerdings mit dem großen Nachteil, daß die Lebensdauer der OLEDs mit BCP stark eingeschränkt ist. T. Tsutsui *et al.* (*Japanese J. Appl. Phys.* 1999, 38, L1502) geben als Grund für die eingeschränkte Lebensdauer die geringe Stabilität von BCP an, so daß diese Devices nicht in hochwertigen Displayanwendungen Verwendung finden können. Ein weiteres Lochblockiermaterial ist Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq). Damit konnten die Stabilität und die Lebensdauer der Devices deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nachteil, daß die Quanteneffizienz der Devices mit

BAIq deutlich (ca. 40 %) niedriger ist als mit BCP (T. Watanabe *et al.*, *Proc. SPIE* 2001, 4105, 175). Kwong *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 162) erzielten damit Lebensdauern von 10000 h mit Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Allerdings zeigte dieses Device eine Effizienz von nur 19 cd/A, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit sind mit BAIq zwar gute Lebensdauern möglich, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes Lochblockiermaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

Wie außerdem aus dem oben beschriebenen Aufbau einer phosphoreszierenden OLED hervorgeht, ist dieser sehr aufwendig, da viele Schichten, die wiederum aus vielen verschiedenen Materialien bestehen, nacheinander aufgebracht werden müssen, was den Herstellungsprozeß von kommerziellen OLEDs sehr kompliziert und komplex macht.

Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, daß die bislang verwendeten Lochblockiermaterialien (HBM) BCP und BAIq gemäß dem Stand der Technik zu unbefriedigenden Nebeneffekten führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an Lochblockiermaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, daß OLEDs, die bestimmte – im Folgenden aufgeführte – Materialklassen als Lochblockiermaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialklassen ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, daß mit den neuen Lochblockiermaterialien nicht notwendigerweise eine separate Elektronentransportschicht verwendet werden muß, was einen technologischen Vorteil darstellt, und daß dadurch zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was einer höheren Leistungseffizienz entspricht.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial A, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, und mindestens eine Lochblockierschicht, enthaltend mindestens ein Lochblockiermaterial B, dadurch gekennzeichnet, daß das Lochblockiermaterial B wenigstens eine chemische Struktureinheit der Formel $Y=X$ enthält, wobei X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und wobei der Rest X für NR, O, S, Se oder Te und R für einen organischen Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für OH, OR, NH_2 , NHR^6 und $N(R^6)_2$ steht, mit $R^6 = H$ oder ein organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, und wobei der Rest Y für

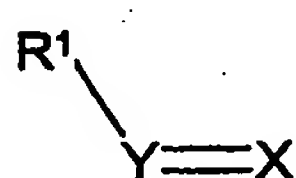
C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht, mit der Maßgabe, daß das Matrixmaterial A nicht identisch dem Lochblockiermaterial B ist.

Auch wenn dies aus dem oben gesagten hervorgeht, sei hier nochmal explizit darauf hingewiesen, daß A und B dieselbe Struktureinheit $Y=X$ enthalten können, ansonsten aber verschieden sind.

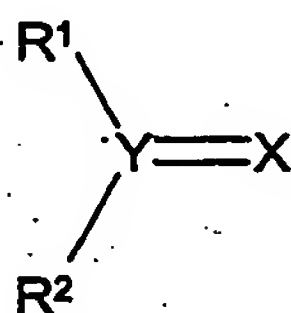
Das oben und im Folgenden verwendete Symbol „=“ steht für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise.

Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Lochblockiermaterial B entsprechend Formel (1) bis (4) gemäß Schema 1 enthält,

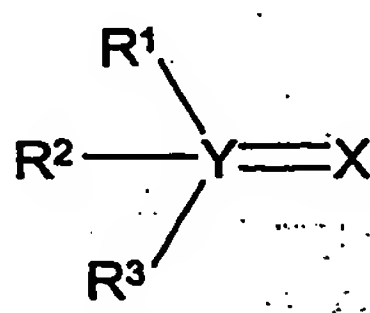
Schema 1



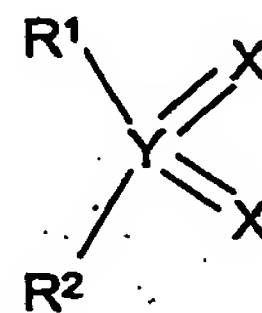
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C in Formel (2) und P, As, Sb oder Bi in den Formeln (1) und (3) und S, Se oder Te in den Formeln (2) und (4);
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR^4 , O, S, Se, Te;
- R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, $N(R^4)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^5 substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ oder $-CONR^6-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können; dabei können mehrere Substituenten R^1, R^2 und/oder R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; oder ein

über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R^4 substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R^4 ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-O-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann oder OH oder $N(R^5)_2$;

R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R^4 oder CN, $B(R^6)_2$ oder $Si(R^6)_3$;

R^6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

Z ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-O-$, $-S-$ oder $-NR^1-$ ersetzt sein können und ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R^1 oder Halogen substituiert sein können;

und mit der Maßgabe, daß die Molmasse des Lochblockiermaterials B größer als 150 g/mol ist.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen durch eine kurze, nicht aromatische Einheit, wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise

auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, etc. im Sinne dieser Anwendung als aromatische Ringsysteme verstanden werden.

Ganz besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß $Y = C, P$ oder S und $X = O$ entspricht.

Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn das Lochblockiermaterial B mehr als eine Einheit $Y=X$ bzw. mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) bis (4) enthält.

Bevorzugt enthält die Lochblockierschicht mindestens 50 % des Lochblockiermaterials B, besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus dem Lochblockiermaterial B.

Als bevorzugte Lochblockiermaterialien B haben sich Verbindungen erwiesen, die in mindestens einem der Reste R^1, R^2 oder R^3 eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe tragen, die direkt an Y gebunden ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die in allen vorhandenen Resten R^1, R^2 und R^3 aromatische oder heteroaromatische Gruppen tragen, die direkt an Y gebunden sind.

Als besonders geeignete Lochblockiermaterialien B haben sich Verbindungen erwiesen, die nicht planar aufgebaut sind. An der Struktureinheit der Form $Y=X$ können entsprechende Substituenten für eine Abweichung der Gesamtstruktur von der Planarität sorgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten R^1, R^2, R^3 und/oder R^4 wenigstens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und/oder Stickstoffatom enthält, welches dadurch näherungsweise tetraedrische oder im Fall von Stickstoff pyramidale Bindungsgeometrie aufweist.

Um eine deutliche Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn wenigstens eines der sp^3 -hybridisierten Atome ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Atom ist, besonders bevorzugt ein tertiäres oder quartäres Atom, im Fall von Kohlenstoff, Silicium oder Germanium ganz besonders bevorzugt quartäres Atom ist.

Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Atom wird ein Atom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

Bevorzugt sind Verbindungen, die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7- und/oder 2,2'- und/oder 2,2',7- und/oder 2,2',7,7'-Position, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat,

bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7-Position, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes cis- oder trans-Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat, bevorzugt verknüpft über die 9- und/oder 10-Position, ein Dihydrophenanthren-Derivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7-Position, ein Hexaarylbenzolderivat, bevorzugt verknüpft über die *p*-Position am / an den Aromaten, oder ein Tetraarylmethanderivat, bevorzugt verknüpft über die *p*-Position am/an den Aromaten, enthalten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die in mindestens einem der Reste R^1 , R^2 , R^3 bzw. R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat oder ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat enthalten, ganz besonders bevorzugt ein 9,9'-Spirobifluorenderivat.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der chemischen Struktureinheit der Formel $Y=X$, wobei X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und wobei der Rest X für NR, O, S, Se, Te und R für einen organischen Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und für OH, OR, NH_2 , NHR^6 und $N(R^6)_2$ steht, mit $R^6 = H$ oder ein organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, und wobei der Rest Y für C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht als Lochblockiermaterial in einer organischen Leuchtdiode.

Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixmaterialien A aus den Klassen der Carbazole, beispielsweise gemäß WO 00/057676, EP 01202358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, beispielsweise gemäß WO 04/093207, der Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, beispielsweise gemäß DE 10330761.3, der Silane, der polypodalen Metall-Komplexe, beispielsweise gemäß WO 04/081017, oder der Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, beispielsweise gemäß EP 676461 und WO 99/40051, ausgewählt sind. Besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide.

Diese Auswahl ist für den Erfindungsgegenstand jedoch nicht maßgeblich. So können auch weitere bekannte Materialien, wie Derivate des Carbazols, verwendet werden.

Die oben beschriebene OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder Elektronentransportschicht. Es sei allerdings darauf verwiesen, daß nicht notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein müssen. So wurde gefunden, daß erfindungsgemäße

OLEDs, die eine Lochblockierschicht, bestehend aus einem Lochblockiermaterial B, enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei geringerer Betriebsspannung liefern, wenn keine Elektroneninjektions- und Elektronentransportschichten verwendet werden.

Daher sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bevorzugt, in denen die Lochblockierschicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht bzw. Kathode angrenzt.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß als phosphoreszierender Emitter eine Verbindung enthalten ist, die mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

Besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold und/oder Europium, beispielsweise gemäß WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257, WO 03/084972 und WO 04/026886, enthält.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur T_g des Lochblockiermaterials B größer als 100 °C, bevorzugt größer 120 °C, ganz besonders bevorzugt größer 140 °C ist.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Tränergassublimation beschichtet werden, die dem Fachmann bekannt sind. Dabei werden die niedermolekularen Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem beliebigen Druck-verfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet werden.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die nicht dem erfindungsgemäßen Design folgen.
2. Die Stabilität und damit die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die nicht dem erfindungsgemäßen Design folgen.
3. Die Betriebsspannungen werden wesentlich erniedrigt. Dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz. Dies gilt insbesondere, wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird.
4. Die Schichtaufbau ist einfacher, da mindestens eine organische Schicht, nämlich die Elektronentransportschicht, weniger verwendet werden kann, was in Folge zu einem geringerem Produktionsaufwand führt. Dies ist ein erheblicher Vorteil im Produktionsprozeß, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise in der Regel für jede organische Schicht eine separate Aufdampfanlage verwendet wird, wodurch mindestens eine derartige Anlage somit eingespart wird bzw. komplett entfällt.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den weiteren folgenden Beispielen wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:

Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die dem erfindungsgemäßen Aufbau entsprechen.

Die Herstellung der OLEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses wurde im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt.

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in DE10330761.3 beschrieben, dargestellt werden.

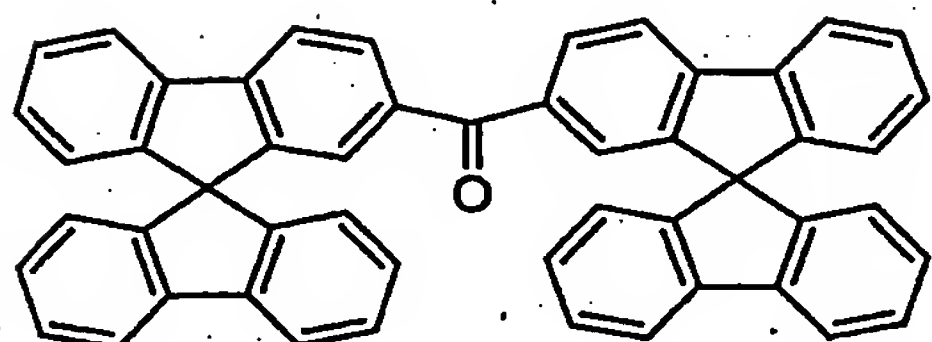
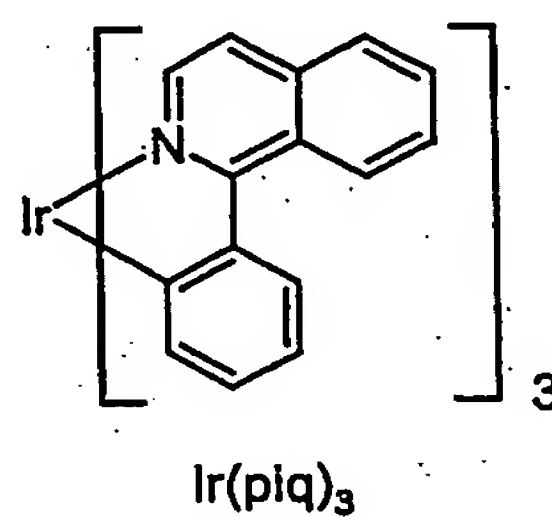
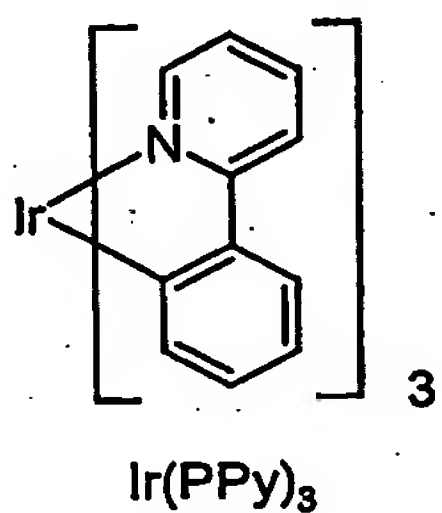
In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau, wie die verwendeten Materialien und Schichtdicken, außer der EML und HBL, waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden emittierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

| | |
|---------------------------|--|
| PEDOT (HIL) | 60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen]) |
| NaphDATA (HTM) | 20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin |
| S-TAD (HTM) | 20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren) |
| Emitter-Schicht (EML) | 30 nm (genauer Aufbau: siehe Beispiele in Tabelle 1) |
| Lochblockierschicht (HBL) | 10 nm (siehe Beispiele in Tabelle 1) |
| AlQ ₃ (ETL) | 20 nm (aufgedampft: AlQ ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminium(III)); nicht in allen Beispielen verwendet |
| Ba-Al (Kathode) | 3 nm Ba, darauf 150 nm Al |

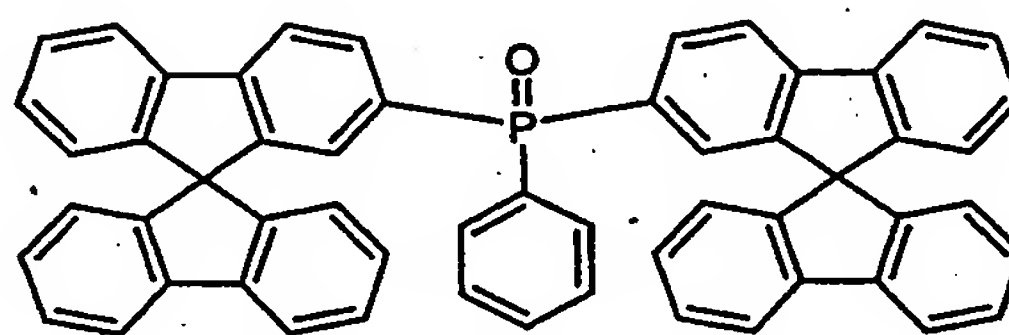
Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Unter Lebensdauer versteht man die Zeit, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte gesunken ist.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse verschiedener Beispiele zusammengefaßt. Die Zusammensetzung der EML und HBL inklusive der entsprechenden Schichtdicken ist aufgeführt. Die dotierten phosphoreszierenden EMLs enthalten als Matrixmaterial A1 die Verbindung Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton (synthetisiert gemäß WO 04/093207); als Matrixmaterial A2 die Verbindung Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid (synthetisiert gemäß DE 10330761.3), als Matrixmaterial A3 2,7-Bis(2-spiro-9,9'-bifluorenyl-carbonyl)-spiro-9,9'-bifluoren (synthetisiert gemäß WO 04/093207) oder als Matrixmaterial A4 CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)biphenyl), als Emitter die Verbindungen Ir(PPy)₃ oder Ir(piq)₃ (beide synthetisiert gemäß WO 02/060910) und als Lochblockiermaterial B1 die Verbindung Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton, als Lochblockiermaterial B2 die Verbindung Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid oder als Lochblockiermaterial B3 die Verbindung

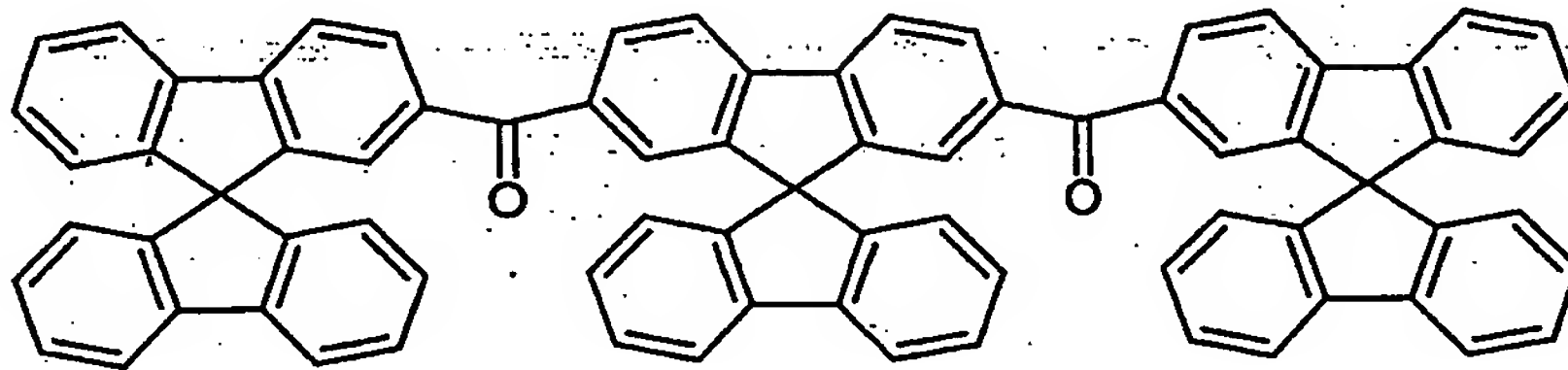
2,7-Bis(2-spiro-9,9'-bifluorenyl-carbonyl)-spiro-9,9'-bifluoren. Als Vergleichsbeispiele dienen OLEDs, die als Lochblockiermaterial B-Alq enthalten. In der untenstehenden Abbildung sind die entsprechenden Strukturformeln der verwendeten Substanzen dargestellt.



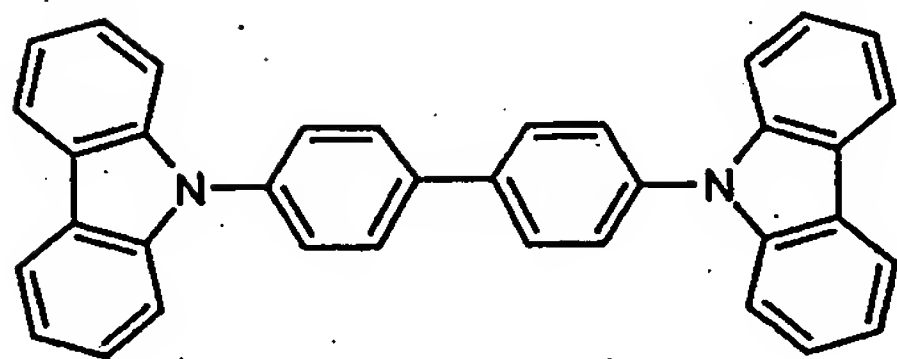
Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton
Matrixmaterial A1
Lochblockiermaterial B1



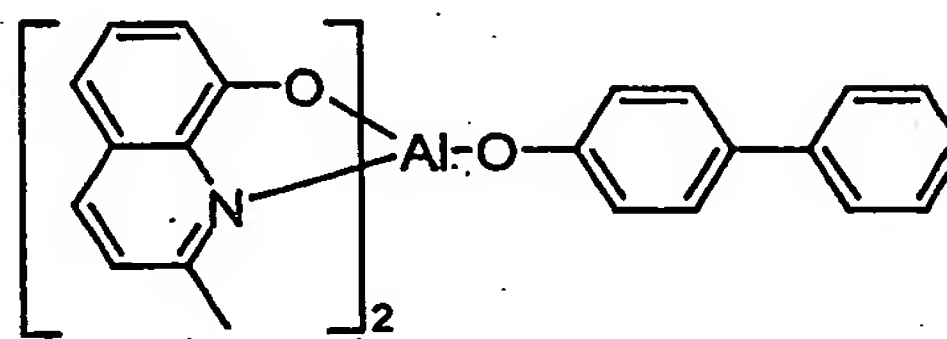
Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenyl-phosphinioxid
Matrixmaterial A2
Lochblockiermaterial B2



2,7-Bis(2-spiro-9,9'-spirobifluorenyl-carbonyl)-spiro-9,9'-bifluoren
Matrixmaterial A3
Lochblockiermaterial B3



CBP
Matrixmaterial A4



BAlq

Tabelle 1:

| Experiment | EML | HBL | ETL | Max. Effizienz (cd/A) | Max. Leistungseffizienz (lm/W) | Spannung (V) bei 100 cd/m ² | Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ² |
|-----------------------------|-----------------------------|------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---|--|
| Beispiel 1a | A2:10% IrPPy | B1 | AlQ ₃ | 29.1 | 16.5 | 4.7 | 630 |
| Beispiel 1b (Vergleich) | A2:10% IrPPy | BAIq | AlQ ₃ | 25.2 | 14.8 | 5.7 | 510 |
| Beispiel 2 a | A2:10% IrPPy | B1 | — | 30.2 | 19.1 | 3.5 | 710 |
| Beispiel 2 b (Vergleich) | A2:10% IrPPy | BAIq | — | 24.8 | 14.7 | 5.2 | 240 |
| Beispiel 3 | A3:10% Ir(piq) ₃ | B1 | AlQ ₃ | 7.3 | 7.1 | 4.9 | ca. 23000 (extrapoliert) |
| Beispiel 4a | A3:10% Ir(piq) ₃ | B1 | — | 7.5 | 8.1 | 4.5 | ca. 18000 (extrapoliert) |
| Beispiel 4b (Vergleich) | A3:10% Ir(piq) ₃ | BAIq | — | 6.6 | 5.4 | 5.5 | ca. 2600 (extrapoliert) |
| Beispiel 5 | A1:10% IrPPy | B2 | AlQ ₃ | 34.0 | 26.9 | 4.1 | 590 |
| Beispiel 6 | A1:10% IrPPy | B2 | — | 32.7 | 27.7 | 3.5 | 490 |
| Beispiel 7 a | CBP:10% IrPPy | B2 | AlQ ₃ | 29.7 | 17.2 | 4.5 | 650 |

| | | | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------|------|------------------|------|------|-----|-----------------------------|
| Beispiel 7 b (Vergleich) | CBP:10% IrPPy | BAIq | AlQ ₃ | 18.3 | 8.5 | 5.1 | 250 |
| Beispiel 8 a | CBP:10% IrPPy | B2 | — | 27.2 | 15.9 | 5.1 | 330 |
| Beispiel 8 b (Vergleich) | CBP:10% IrPPy | BAIq | — | 16.5 | 8.8 | 5.3 | 180 |
| Beispiel 9 | A1:10% IrPPy | B3 | AlQ ₃ | 30.5 | 25.0 | 4.8 | 450 |
| Beispiel 10 | A1:10% Ir(piq) ₃ | B3 | AlQ ₃ | 6.5 | 6.4 | 5.1 | ca. 25000 (extrapoliert) |
| Beispiel 11 a | A1:10% Ir(piq) ₃ | B3 | — | 7.5 | 8.1 | 4.5 | ca. 20000 (extrapoliert) |
| Beispiel 11 b (Vergleich) | A1:10% Ir(piq) ₃ | BAIq | — | 6.1 | 5.2 | 5.6 | ca. 5000 (extrapoliert) |

Die OLEDs zeigen grüne Emission aus dem Dotanden Ir(PPy)₃ bzw. rote Emission aus dem Dotanden Ir(piq)₃.

In allen Beispielen zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Effizienz und Lebensdauer bei verringerter Betriebsspannung im Vergleich zu Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik, die B-Alq als Lochblockiermaterial enthalten.

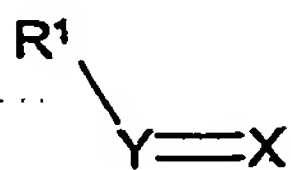
Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch, wenn keine separate ETL verwendet wird. Bei den OLEDs gemäß dem Stand der Technik nimmt die photometrische Effizienz ab und die Lebensdauer verkürzt sich deutlich im Vergleich zu OLEDs mit ETL. Dies ist nicht der Fall bei den OLEDs gefertigt nach dem neuen Designprinzip. Hier sinken vor allem die Spannungen, wodurch sich die Leistungseffizienz verbessert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß OLEDs gefertigt nach dem neuen Designprinzip eine höhere Effizienz bei niedrigerer Spannung und längerer Lebensdauer aufweisen, wie man leicht Tabelle 1 entnehmen kann.

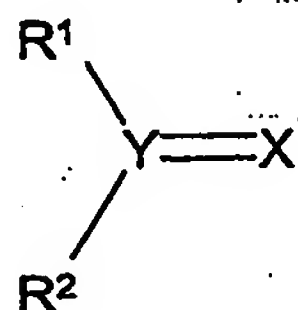
Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial A, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, und mindestens eine Lochblockierschicht, enthaltend mindestens ein Lochblockiermaterial B, dadurch gekennzeichnet, daß das Lochblockiermaterial B wenigstens eine chemische Struktureinheit der Formel $Y=X$ enthält, wobei X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und wobei der Rest X für NR, O, S, Se oder Te und R für einen organischen Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für OH, OR, NH_2 , NHR^6 und $N(R^6)_2$ steht, mit $R^6 = H$ oder ein organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, und wobei der Rest Y für C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht, mit der Maßgabe, daß das Matrixmaterial A nicht identisch dem Lochblockiermaterial B ist.

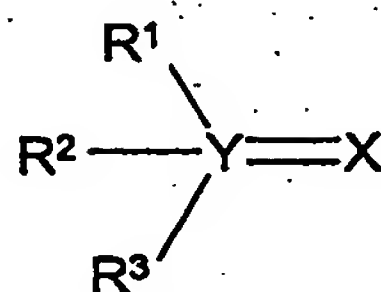
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Lochblockiermaterial B entsprechend Formel (1) bis (4), gemäß Schema 1, enthält,
Schema 1



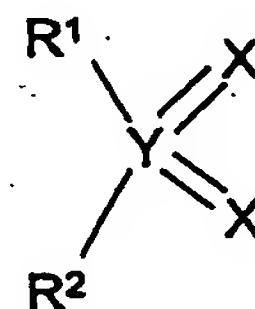
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C in Formel (2) und P, As, Sb oder Bi in den Formeln (1) und (3) und S, Se oder Te in den Formeln (2) und (4);
- X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR⁴, O, S, Se, Te;
- R¹, R², R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R⁴)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R⁵ substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R⁶C=CR⁶-, -C≡C-, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁶, -O-, -S-, -NR⁶- oder -CONR⁶- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I,

CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können; dabei können mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R⁴ ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -R⁶C=CR⁶-, -C≡C-, Si(R⁶)₂, Ge(R⁶)₂, Sn(R⁶)₂, -NR⁶-, -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R⁶ substituiert sein kann oder OH oder N(R⁵)₂;

R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R⁴ oder CN, B(R⁶)₂ oder Si(R⁶)₃;

R⁶ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

Z ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R¹ oder Halogen substituiert sein können;

und mit der Maßgabe, daß die Molmasse des Lochblockiermaterials B größer als 150 g/mol ist.

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $Y = C, P$ oder S und $X = O$ entspricht.
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lochblockierschicht mindestens 50 % des Lochblockiermaterials B enthält.
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lochblockierschicht nur aus dem Lochblockiermaterial B besteht.
6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen des Lochblockiermaterials B nicht planar aufgebaut sind.
7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Lochblockiermaterial B mindestens einer der Substituent R^1 bis R^4 mindestens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom ist.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ein quartäres Kohlenstoffatom ist.
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Reste R^1 bis R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat, 9,10-Dihydrophenanthrenderivat, ein Hexaarylbenzolderivat oder ein Tetraarylmethanderivat enthalten ist.
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Reste R^1 bis R^4 ein 9,9'-Spirobifluorenderivat oder ein 9,9-disubstituiertes Fluoren enthalten ist.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixmaterialien A aus der Gruppe der Carbazole, Silane, der polypodalen Metall-Komplexe, der Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, der Ketone, Imine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfone oder Sulfoxide ausgewählt sind.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Lochblockierschicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht bzw. Kathode angrenzt.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als phosphoreszierender Emitter eine Verbindung enthalten ist, die mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80 aufweist.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 14 und/oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der phosphoreszierende Emitter Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold und/oder Europium enthält.

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasstemperatur T_g des Lochblockiermaterials B größer als 100 °C ist.

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren hergestellt werden.

19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren aufgebracht werden.

20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Druck-Verfahren beschichtet werden.

21. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem Ink-Jet (Tintenstrahldruck) Verfahren beschichtet werden.

22. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem LITI (Light Induced Thermal Imaging) Verfahren beschichtet werden.

23. Verwendung von Verbindungen der chemischen Struktureinheit der Formel $Y=X$, wobei X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und wobei der Rest X für NR, O, S, Se, Te und R für einen organischen Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und für OH, OR, NH_2 , NHR^6 und $N(R^6)_2$ steht, mit $R^6 = H$ oder ein organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, und wobei der Rest Y für C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht als Lochblockiermaterial in einem elektronischen Bauteil, insbesondere in einer organischen Leuchtdiode, organischen Solarzelle, einem organischen Feldeffekttransistor, organischen Dünnschichttransistor, einer organischen integrierten Schaltung oder einer organischen Laserdiode.

24. Organische Solarzelle, organischer Feldeffekttransistor, organischer Dünnschichttransistor, organische integrierte Schaltung oder organische Laserdiode, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufbau einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 genügt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L H05B C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 231479 A (OKI ELECTRIC IND CO LTD), 2 September 1998 (1998-09-02) | 1-6, 10, 12-16, 18-24 |
| Y | the whole document | 7-9, 11, 17 |
| Y | TOKITO S ET AL: "Influence of hole transporting material on device performance in organic light-emitting diode" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 363, no. 1-2, March 2000 (2000-03), pages 290-293, XP004189329 ISSN: 0040-6090 the whole document | 7-9, 11, 17 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

24/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dosl1k, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/013312

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | SALBECK J ET AL: "Low molecular organic glasses for blue electroluminescence" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 91, 1997, pages 209-215, XP002277588 ISSN: 0379-6779 the whole document | 1-24 |
| A | SPREITZER H ET AL: "WHITE AND BLUE TEMPERATURE STABLE AND EFFICIENT OLEDs USING AMORPHOUS SPIRO TRANSPORT AND SPIRO EMITTING COMPOUNDS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 4105, 31 July 2000 (2000-07-31), pages 125-133, XP008017672 ISSN: 0277-786X the whole document | 1-24 |
| A | EP 1 353 388 A (KONICA CORPORATION) 15 October 2003 (2003-10-15) the whole document | 1-24 |
| A | US 2002/125818 A1 (SATO HIDEKI ET AL) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document | 1-24 |
| A | US 2002/015859 A1 (WATANABE TERUICHI ET AL) 7 February 2002 (2002-02-07) the whole document | 1-24 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013312

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP 10231479 | A | 02-09-1998 | NONE | |
| EP 1353388 | A | 15-10-2003 | EP 1353388 A2 | 15-10-2003 |
| | | | JP 2004006287 A | 08-01-2004 |
| | | | US 2003198831 A1 | 23-10-2003 |
| US 2002125818 | A1 | 12-09-2002 | JP 2003077674 A | 14-03-2003 |
| US 2002015859 | A1 | 07-02-2002 | JP 2001284056 A | 12-10-2001 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013312

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K H01L H05B C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 14, 31. Dezember 1998 (1998-12-31) & JP 10 231479 A (OKI ELECTRIC IND CO LTD), 2. September 1998 (1998-09-02) | 1-6, 10, 12-16, 18-24 |
| Y | das ganze Dokument | 7-9, 11, 17 |
| Y | TOKITO S ET AL: "Influence of hole transporting material on device performance in organic light-emitting diode" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 363, Nr. 1-2, März 2000 (2000-03), Seiten 290-293, XP004189329 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument | 7-9, 11, 17 |
| | -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslík, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^o | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A | SALBECK J ET AL: "Low molecular organic glasses for blue electroluminescence" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 91, 1997, Seiten 209-215, XP002277588 ISSN: 0379-6779 das ganze Dokument | 1-24 |
| A | SPREITZER H ET AL: "WHITE AND BLUE TEMPERATURE STABLE AND EFFICIENT OLEDs USING AMORPHOUS SPIRO TRANSPORT AND SPIRO EMITTING COMPOUNDS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 4105, 31. Juli 2000 (2000-07-31), Seiten 125-133, XP008017672 ISSN: 0277-786X das ganze Dokument | 1-24 |
| A | EP 1 353 388 A (KONICA CORPORATION) 15. Oktober 2003 (2003-10-15) das ganze Dokument | 1-24 |
| A | US 2002/125818 A1 (SATO HIDEKI ET AL) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument | 1-24 |
| A | US 2002/015859 A1 (WATANABE TERUICHI ET AL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) das ganze Dokument | 1-24 |

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013312

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| JP 10231479 | A | 02-09-1998 | KEINE | | |
| EP 1353388 | A | 15-10-2003 | EP | 1353388 A2 | 15-10-2003 |
| | | | JP | 2004006287 A | 08-01-2004 |
| | | | US | 2003198831 A1 | 23-10-2003 |
| US 2002125818 | A1 | 12-09-2002 | JP | 2003077674 A | 14-03-2003 |
| US 2002015859 | A1 | 07-02-2002 | JP | 2001284056 A | 12-10-2001 |